

ПОВЕДЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ НАГРЕВЕ

*В.Г. БУРОВ, канд. техн. наук, профессор,
И.А. БАТАЕВ, канд. техн. наук,
Д. С. ТЕРЕНТЬЕВ, аспирант,
А.А. ДРОБЯЗ, ассистент
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья поступила 10 октября 2011 г.

Буров В.Г. – 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, e-mail: wburow@yandex.ru

Проведены исследования поведения наноразмерных частиц карбида вольфрама, полученных различными методами, при высокотемпературном нагреве. Показано, что при температуре в диапазоне 953...1110 °С и давлении атмосферы 20 Па частицы карбида вольфрама склонны к спеканию. В случае нагрева порошковых смесей «карбид вольфрама–кобальт» наноразмерные частицы, полученные плазмохимическим синтезом, химически взаимодействуют с кобальтом при температурах на 100...200 °С ниже, чем крупные частицы карбида вольфрама.

Ключевые слова: наноразмерные частицы, карбид вольфрама, высокотемпературный нагрев.

Введение

Одним из перспективных направлений улучшения физико-механических характеристик и эксплуатационных свойств металлокерамических материалов, получаемых методами порошковой металлургии, является введение наноразмерных частиц в исходные порошковые смеси. В научной литературе имеется достаточно большое количество сведений о положительных результатах, достигнутых в этой области. Однако многие из этих результатов требуют проверки и научного обоснования, так как, относясь к области тонких технологий, либо не могут быть повторены из-за отсутствия сведений об отдельных факторах, являющихся важными, но не указанными при опубликовании результатов, либо являются поспешными выводами, которые не соответствуют реальности. В работах [1–3] отмечаются факты значительного повышения свойств металлокерамических твердых сплавов при введении в исходные порошковые смеси наноразмерных частиц карбида вольфрама. С целью выяснения влияния размеров частиц карбида вольфрама на процес-

сы химико-термического взаимодействия при спекании твердосплавных порошковых смесей изучено поведение этих частиц при высокотемпературном нагреве.

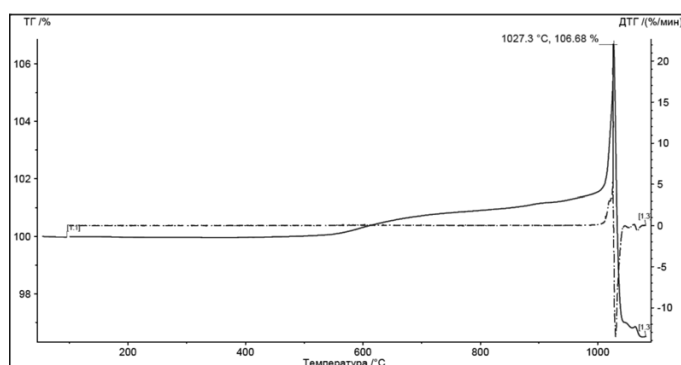
Методика проведения исследований

Изучалась химическая активность наноразмерных порошков карбида вольфрама, полученных методом плазмохимического синтеза, по методике, изложенной в работе [1]. Исследования проводили в высокотемпературной камере рентгеновского θ – θ дифрактометра *ARL X'TRA* и в термогравиметрической установке *NETZSCH Jupiter STA 449C*. Исследование поведения порошковых систем осуществлялось в автоматизированном режиме с использованием программного обеспечения *Proteus*, реализующего управление, контроль измерениями, выполняющимися сопряженной системой *TG-QMS*, и обработку полученных результатов в виде кривых ТГ, ДТГ и ДСК. Качественная оценка полученных кривых позволяет судить об изменении массы образца в процессе нагрева (кривая ТГ), о скорости из-

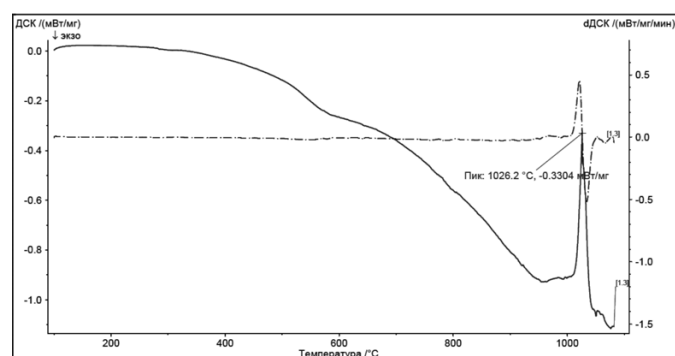
менения массы (кривая ДТГ) и об интенсивности тепловыделения при исследовании образца (кривая ДСК). Термогравиметрический анализ проводился в вакууме степенью 20 Па (1,5 мм рт. ст.) в течение 6 часов. Масса навесок порошковых материалов составляла от 1,5 до 400 мг. Порошки помещались в алюмооксидный тигель без крышки. Нагрев как наноразмерных порошков карбида вольфрама, так и их смесей с порошками металлов и с твердосплавными порошковыми смесями осуществлялся до температуры 1110 °С.

Полученные результаты

Нагрев наноразмерного порошка карбида вольфрама (рис. 1, а) выше 338 °С приводит к увеличению его массы, при достижении температуры 1027,3 °С прирост массы составляет 6,68 % – это свидетельствует о протекании процессов окисления при относительно невысоком вакууме.



а



б

Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа наноразмерного порошка карбида вольфрама:

а – ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая (скорость изменения массы), ТГ – термогравиметрическая кривая; б – ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия (тепловые эффекты в образце при нагреве)

Изменение внутренней энергии нанопорошков при температуре 953...1100 °С, (рис. 1, б; центр пика – 1026,2 °С) свидетельствует о протекании процессов изменения их структуры. Исследования частиц, подверженных нагреву в термогравиметрической установке, методами сканирующей и трансмиссионной микроскопии показали, что частицы объединяются в крупные комплексы, имеющие размеры до 100 мкм (рис. 2).

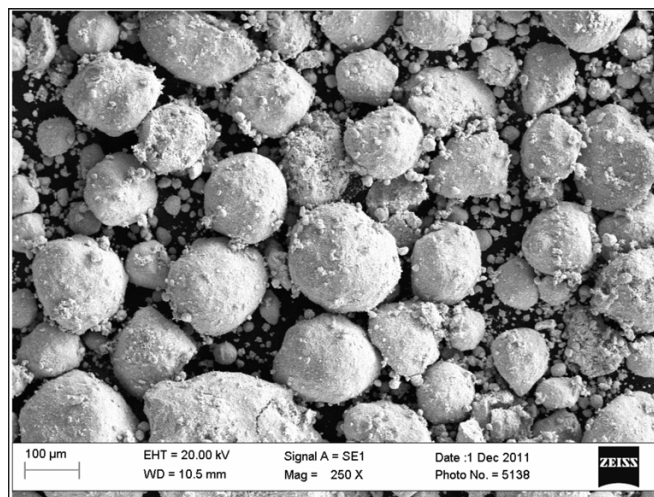
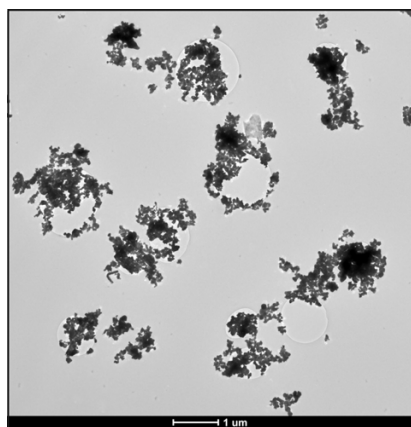


Рис. 2. Морфология образований из наноразмерного порошка карбида вольфрама после нагрева в термогравиметрической установке до температуры 1110 °С

При приготовлении проб для просвечивающей электронной микроскопии использовали ультразвуковое поле, в котором разрушались комплексы частиц, погруженные в этиловый спирт. Из приготовленной взвеси частиц в спирте проводилось их седиментационное осаждение на медную сетку. При исследованиях в электронном микроскопе было выяснено, что на медную сетку осаждаются не отдельные частицы, а их группы (рис. 3, а). При больших увеличениях можно наблюдать мостики между частицами карбида вольфрама (рис. 3, б), которые свидетельствуют о сплавлении частиц между собой. Так как температура плавления карбида вольфрама ~ 2900 °С, то мостики образуются при температурах, составляющих 0,36 от температуры плавления частиц. Наличие процесса окисления поверхностного слоя частиц может способствовать образованию мостиков в результате взаимодействия окисленных частиц (температура плавления оксида вольфрама 1470 °С). Термогравиме-



а



б

Рис. 3. Структура построений в нанопорошке карбида вольфрама (а) и образование мостиков спекания керамических частиц (б) после нагрева в термогравиметрической установке до температуры 1110 °С

трические исследования смесей наноразмерных порошков карбида вольфрама с кобальтом и с твердосплавными порошковыми смесями, содержащими 89,5 % карбида вольфрама, 8 % кобальта и 2,5 % наноразмерного порошка карбида вольфрама, показали, что для смесей, содержащих наночастицы, наблюдается эндотермический пик в области температур 1013...1035 °С, который отсутствует при исследовании тех же смесей, но без добавления наночастиц карбида вольфрама. Это может свидетельствовать о наличии плавления, связанного с повышенной поверхностной активностью наноразмерных частиц. Исследование на электронном микроскопе этих порошковых смесей после нагрева показало, что в результате взаимодействия при высо-

ких температурах наноразмерные частицы карбида вольфрама полностью исчезают.

Заключение

Наноразмерные частицы карбида вольфрама, имея повышенную поверхностную активность, обеспечивают активизацию химико-термических процессов, протекающих при спекании вольфрамокобальтовых твердых сплавов. Химическое взаимодействие наноразмерных частиц карбида вольфрама с кобальтом происходит при температурах на 100...200 °С ниже, чем взаимо-

действие крупных частиц карбида вольфрама и кобальта.

Список литературы

1. Gang-qin Shao, Xing-long Duan, Ji-ren Xie, Xiaohua Yu, Wei-feng Zhang, Run-zhang Yuan. Sintering of nanocrystalline WC – Co composite powder // The Journal Reviews on Advanced Materials Science. – 2003. – № 5. – С. 281–286.
2. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40. № 2. – С. 120–125.
3. Панов В.С. Нанотехнологии в производстве твердых сплавов (Обзор) // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2007. – № 2. – С. 63–68.

Behavior of nanosized tungsten carbide particles at high temperature

V.G. Burov, I.A. Bataev, D.S. Terent'ev, A.A. Drobyaz

High temperature behavior of nanosized tungsten carbide particles produced by different methods was studied. At the temperature range 953...1110 °С and pressure of 20 Pa the tungsten carbide particles are tend to sintering. The reaction of nanosized plasma-chemical synthesized particles of WC with cobalt occurs at temperatures that are 100...200 °С lower than in the case of coarse WC particles.

Key words: nanosized particles, tungsten carbide, high temperature heating.